

**WO 03/100777 A1**



GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## 光情報媒体及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、再生専用光ディスク、光記録ディスク、光磁気記録ディスク等の光情報媒体及びその製造方法に関する。本発明は、より詳しくは、ディスク面の反りが非常に小さく、且つ耐擦傷性・耐摩耗性に非常に優れる光情報媒体及びその製造方法に関する。

## 背景技術

現在、光情報媒体の光透過層等の光学材料としては、成形性、透明性及び価格等の点から、ポリカーボネートやメチルメタクリレート系の樹脂材料が多く用いられている。しかし、このような材料は耐擦傷性・耐摩耗性や、有機汚れに対する防汚性が十分ではないという問題があり、また高い絶縁性を示すため帯電し易く、媒体の保存中あるいは使用中に表面に大量の塵埃が付着し、光学情報の記録・再生においてエラーを発生するという問題もある。

媒体表面の耐擦傷性を向上させるために、透明で且つ耐擦傷性を有するハードコートを経媒体の光透過層表面に形成することが一般的に行われている。ハードコートの形成は、分子中に（メタ）アクリロイル基等の重合性官能基を2個以上有する活性エネルギー線重合硬化性化合物を光透過層表面に塗布し、これを紫外線等の活性エネルギー線の照射により硬化させることにより行われる。しかしながら、得られたハードコートは、ポリカーボネートやメチルメタクリレート等の樹脂膜表面と比較すれば耐摩耗性に優れるものの、達成し得る耐摩耗性の水準には限界があり、必ずしも媒体の使用に際しての十分な耐擦傷性を有するものではない。耐擦傷性のために樹脂をより硬いものとする、硬化の際の収縮が大きくな

り、得られた媒体は、ディスク面の反りが大きくなってしまふ。また、このようなハードコートは耐擦傷性の向上のみを目的とするため、塵埃や大気中のオイルミスト、又は指紋汚れ等の汚染物質に対する防汚効果を期待することはできない。

有機汚れに対する防汚性を有するハードコートとしては、例えば、日本国特開平10-110118号公報に、ハードコート剤中に非架橋型のフッ素系界面活性剤をねりこむことが提案されている。しかしながら、ハードコート剤中に非架橋型フッ素系界面活性剤を添加した場合、媒体の使用に際して例えば拭き取り等を行った場合、徐々に界面活性剤が消失するという問題がある。

日本国特開平11-213444号公報には、従来のポリカーボネート等の光ディスク基板表面にフッ素系ポリマーを塗布することが開示されている。しかしながら、フッ素系ポリマーは基板表面に対してファンデルワールス(van der Waals)力によって物理吸着しているのみであり、フッ素系ポリマーの基板表面への密着性は極めて悪い。従って、フッ素系ポリマー塗布による表面処理の耐久性には大きな問題がある。

欧州特許公開EP1146510A2には、ハードコート中にシリカ微粒子等の金属カルコゲナイド微粒子を含有させ、ハードコートの耐擦傷性を向上させ、さらにハードコート上に、撥水性又は撥油性基を含むシランカップリング剤の膜を設け、表面の防汚性を向上させることが開示されている。

## 発明の開示

### 発明の目的

ところで、媒体表面を低摩擦係数化すると、硬い突起物が接触した際の衝撃を滑らせて逃がすことができるため、擦過傷の発生を抑制することができる。従って、ハードコート表面を低摩擦係数化して、耐擦傷性をより向上させることが望まれる。特に、近年、記録／再生レーザ光を集束するための対物レンズの開口数

(NA)を0.7以上、例えば0.85程度まで大きくすると共に、記録／再生レーザー光の波長 $\lambda$ を400nm程度まで短くすることによってレーザー光の集光スポット径を小さくし、これにより大容量のデジタルデータを記録する試みがなされている。しかしながら、このように高NA化を図ると、対物レンズと光情報媒体の表面との作動距離(ワーキング・ディスタンス)が小さくなり(例えば、NA=0.85程度に設定した場合、ワーキング・ディスタンスは100 $\mu$ m程度と従来に比べて著しく狭くなる)、光情報媒体の回転中に、光情報媒体の表面と対物レンズやこれを支持する支持体とが接触を起こす可能性が非常に高くなる。従って、ハードコート表面の耐摩耗性を高めると同時に、低摩擦係数化することが求められる。

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、ディスク面の反りが非常に小さく、且つ耐擦傷性・耐摩耗性に非常に優れる光情報媒体を提供することにある。また、本発明の目的は、ディスク面の反りが非常に小さく、且つ耐擦傷性・耐摩耗性に非常に優れる光情報媒体を製造する方法を提供することにある。

#### 発明の概要

本発明者らは、鋭意検討した結果、媒体の少なくとも一方の表面、好ましくは光入射側の表面を、平均粒子径100nm以下の微粒子と反応性シリコンと活性エネルギー線硬化性化合物とを含む組成物の硬化物からなるハードコート層によって形成することにより、ディスク面の反りが非常に小さく、且つ耐擦傷性・耐摩耗性に非常に優れる光情報媒体が得られることを見だし、本発明に到達した。

本発明には、以下の発明が含まれる。

- (1) 支持基体上に、少なくとも記録層又は反射層を含む、1層又は複数層

から構成される膜体を有し、前記支持基体側表面及び前記膜体側表面のうちの少なくとも一方の表面が、(A) 平均粒子径 100 nm 以下の無機微粒子と、(B) 反応性シリコンと、(C) 活性エネルギー線硬化性化合物とを含む組成物の硬化物からなるハードコート層によって形成されている光情報媒体。

(2) (A) 無機微粒子が、金属（又は半金属）酸化物の微粒子、又は金属（又は半金属）硫化物の微粒子である、(1) に記載の光情報媒体。

(3) (A) 無機微粒子が、シリカ微粒子である、(1) 又は (2) に記載の光情報媒体。

(4) 前記シリカ微粒子が、活性エネルギー線反応性基を有する加水分解性シラン化合物によって表面修飾されたものである、(3) に記載の光情報媒体。

(5) (B) 反応性シリコンが、(メタ) アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基の中から選択される少なくとも 1 種の反応性基を有するものである、(1) ～ (4) のうちのいずれかに記載の光情報媒体。

(6) (B) 反応性シリコンが、分子内に 2 個以上の(メタ) アクリロイル基を有するものである、(1) ～ (5) のうちのいずれかに記載の光情報媒体。

(7) 前記組成物は、前記 (A)、(B) 及び (C) の総和を基準として、(A) 無機微粒子 5 重量%以上 80 重量%以下と、(B) 反応性シリコン 0.01 重量%以上 1 重量%以下と、(C) 活性エネルギー線硬化性化合物 19 重量%以上 94.99 重量%以下とを含む、(1) ～ (6) のうちのいずれかに記載の光情報媒体。

(8) 前記組成物には、さらに光重合開始剤が含まれている、(1) ～ (7) のうちのいずれかに記載の光情報媒体。

(9) 前記支持基体側又は前記膜体側から光を入射させて、光学的に記録及び/又は再生を行う、(1) ～ (8) のうちのいずれかに記載の光情報媒体。

(10) 前記支持基体側表面及び前記膜体側表面のうちの光入射側とされる表面が、前記ハードコート層によって形成されている、(1)～(9)のうちのいずれかに記載の光情報媒体。

(11) 支持基体上に、少なくとも記録層又は反射層を含む、1層又は複数層から構成される膜体を形成し、

前記支持基体の前記膜体が形成された側とは反対側の表面上、及び前記膜体表面上のうちの少なくとも一方に、(A)平均粒子径100nm以下の無機微粒子と、(B)反応性シリコンと、(C)活性エネルギー線硬化性化合物とを含む組成物を塗布し、活性エネルギー線の照射によって硬化させハードコート層を形成することを含む、光情報媒体の製造方法。

(12) 前記組成物が非反応性有機溶剤をさらに含み、前記組成物を塗布した後、非反応性有機溶媒を加熱乾燥により除去し、その後、活性エネルギー線の照射によって硬化させハードコート層を形成する、(11)に記載の光情報媒体の製造方法。

(13) 支持基体上に、少なくとも記録層又は反射層を含む、1層又は複数層から構成される膜体を形成し、

前記支持基体の前記膜体が形成された側とは反対側の表面上、及び前記膜体表面上のうちの少なくとも一方に、(A)平均粒子径100nm以下の無機微粒子と、(B)反応性シリコンと、(C)活性エネルギー線硬化性化合物とを含む組成物を塗布し、活性エネルギー線の照射によって硬化させハードコート層を形成することにより得られる、光情報媒体。

本発明において、光情報媒体には、再生専用光ディスク、光記録ディスク、光磁気記録ディスク等の各種の媒体が含まれる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の光ディスクの一例の概略断面図である。

図2は、光ディスクの摩擦係数の測定方法を説明するための図である。

図3は、光ディスクの摩擦係数の測定結果のグラフ（累積回転数 VS 摩擦係数）である。

#### 発明を実施するための形態

図1を参照して、本発明の光情報媒体（以下、光ディスクと略記する）及びその製造方法について説明する。以下、相変化型の光ディスクを例に説明するが、本発明はこれに限らず、再生専用の光ディスク、1回のみ記録可能な光ディスク等、記録層の種類によらず広く適用が可能である。

図1は、本発明の光ディスクの一例の概略断面図である。図1において、光ディスク(1)は、支持基体(2)の情報ビットやブリググループ等の微細凹凸が形成されている側の面上に、反射層(3)、第2誘電体層(4)、記録層(5)、第1誘電体層(6)をこの順で有し、第1誘電体層(6)上に樹脂層(7)を有し、樹脂層(7)上に光透過層(8)を有し、光透過層(8)上にハードコート層(9)を有する。この例では、反射層(3)、第2誘電体層(4)、記録層(5)、第1誘電体層(6)、樹脂層(7)及び光透過層(8)が、記録及び／又は再生のために必要な膜体を構成する。光ディスク(1)は、ハードコート層(9)及び光透過層(8)を通して、すなわち膜体側から、記録及び／又は再生のためのレーザー光が入射するように使用される。

支持基体(2)は、厚さ0.3～1.6mm、好ましくは厚さ0.5～1.3mmであり、記録層(5)が形成される側の面に、情報ビットやブリググループ等の微細な凹凸が形成されている。

支持基体(2)としては、上記のように膜体側からレーザー光が入射するように使用される場合には光学的に透明である必要はなく、一方、支持基体(2)側からレーザー光が入射するように使用される場合には光学的に透明である必要がある。透明な材料としては、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート（P



MMA)等のアクリル系樹脂、ポリオレフィン樹脂等の各種プラスチック材料等が使用できる。このように撓み易い材料を用いた場合に、本発明は反りの発生を抑えることができるので特に有効である。但し、ガラス、セラミックス、金属等を用いても良い。凹凸パターンは、プラスチック材料を用いる場合には、射出成形することにより作成されることが多く、プラスチック材料以外の場合には、フォトリソ法(2P法)によって成形される。

支持基体(2)上には、通常、反射層(3)がスパッタリング法により形成される。反射層の材料としては、金属元素、半金属元素、半導体元素又はそれらの化合物を単独あるいは複合させて用いる。具体的には、例えばAu、Ag、Cu、Al、Pd等の周知の反射層材料から選択すればよい。反射層は、厚さ20～200nmの薄膜として形成することが好ましい。

反射層(3)上に、あるいは反射層のない場合には支持基体(2)上に直接、第2誘電体層(4)、記録層(5)、第1誘電体層(6)がこの順でスパッタリング法により形成される。

記録層(5)は、レーザー光照射によって結晶状態とアモルファス状態とに可逆的に変化し、両状態の間で光学特性が異なる材料により形成される。例えば、Ge-Sb-Te、In-Sb-Te、Sn-Se-Te、Ge-Te-Sn、In-Se-Tl、In-Sb-Te等が挙げられる。さらに、これらの材料に、Co、Pt、Pd、Au、Ag、Ir、Nb、Ta、V、W、Ti、Cr、Zr、Bi、In等から選ばれる金属のうちの少なくとも1種を微量に添加してもよく、窒素等の還元性ガスを微量に添加してもよい。記録層(5)の厚さは、特に限定されることなく、例えば、3～50nm程度である。

第2誘電体層(4)及び第1誘電体層(6)は、記録層(5)の上下両面側にこれを挟んで形成される。第2誘電体層(4)及び第1誘電体層(6)は、記録層(5)の機械的、化学的保護の機能と共に、光学特性を調整する干渉層としての機能を有する。第2誘電体層(4)及び第1誘電体層(6)はそれぞれ、単層からなっている

よく、複数層からなってもよい。

第2誘電体層(4)及び第1誘電体層(6)は、Si、Zn、Al、Ta、Ti、Co、Zr、Pb、Ag、Sn、Ca、Ce、V、Cu、Fe、Mgから選ばれる金属のうちの少なくとも1種を含む酸化物、窒化物、硫化物、フッ化物、あるいはこれらの複合物から形成されることが好ましい。また、第2誘電体層(4)及び第1誘電体層(6)のそれぞれの消衰係数 $k$ は、0.1以下であることが好ましい。

第2誘電体層(4)の厚さは、特に限定されることなく、例えば、20～150 nm程度が好ましい。第1誘電体層(6)の厚さは、特に限定されることなく、例えば、20～200 nm程度が好ましい。両誘電体層(4)(6)の厚さをこのような範囲で選択することにより、反射の調整ができる。

第1誘電体層(6)上に、光透過性の樹脂層(7)を活性エネルギー線硬化性材料を用いて形成する。

活性エネルギー線硬化性材料としては、光学的に透明で、使用されるレーザー波長領域での光学吸収や反射が少なく、複屈折が小さいことを条件として、紫外線硬化性材料、電子線硬化性材料から選択する。

具体的には、紫外線(電子線)硬化性化合物やその重合用組成物から構成されることが好ましい。このようなものとしては、アクリル酸やメタクリル酸のエステル化合物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートのようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の紫外線照射によって架橋あるいは重合する基を分子中に含有又は導入したモノマー、オリゴマー及びポリマー等を挙げることができる。これらは多官能、特に3官能以上であることが好ましく、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。また、単官能のものを必要に応じて用いてもよい。

紫外線硬化性モノマーとしては、分子量2000未満の化合物が、オリゴマーとしては分子量2000～10000のものが好適である。これらはスチレン、

エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート等も挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート等が挙げられる。この他、紫外線硬化性オリゴマーとしては、オリゴエステルアクリレートやウレタンエラストマーのアクリル変性体等が挙げられる。

紫外線（電子線）硬化性材料は、公知の光重合開始剤を含んでもよい。光重合開始剤は、活性エネルギー線として電子線を用いる場合には特に必要はないが、紫外線を用いる場合には必要となる。光重合開始剤は、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系等の通常のものから適宜選択すればよい。光重合開始剤のうち、光ラジカル開始剤としては、例えば、ダロキュア1173、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア907（いずれもチバスペシャルティケミカルズ社製）が挙げられる。光重合開始剤の含有量は、例えば、前記紫外線（電子線）硬化性成分に対して、0.5～5重量％程度である。

また、紫外線硬化性材料としては、エポキシ化合物及び光カチオン重合触媒を含有する組成物も好適に使用される。エポキシ化合物としては、脂環式エポキシ化合物が好ましく、特に、分子内に2個以上のエポキシ基を有するものが好ましい。脂環式エポキシ化合物としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス-（3,4-エポキシシクロヘキシル）アジペート、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,

4-エポキシ)シクロヘキサノ-メタジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ビニルシクロヘキサジオキsid等の1種以上が好ましい。脂環式エポキシ化合物のエポキシ当量に特に制限はないが、良好な硬化性が得られることから、60~300、特に100~200であることが好ましい。

光カチオン重合触媒は、公知のいずれのものを用いてもよく、特に制限はない。例えば、1種以上の金属フルオロホウ酸塩及び三フッ化ホウ素の錯体、ビス(ペルフルオロアルキルスルホニル)メタン金属塩、アリールジアソニウム化合物、6A族元素の芳香族オニウム塩、5A族元素の芳香族オニウム塩、3A族~5A族元素のジカルボニルキレート、チオピリリウム塩、MF6アニオン(ただしMは、P、As又はSb)を有する6A族元素、トリアリールスルホニウム錯塩、芳香族イオドニウム錯塩、芳香族スルホニウム錯塩等を用いることができ、特に、ポリアリールスルホニウム錯塩、ハロゲン含有錯イオンの芳香族スルホニウム塩又はイオドニウム塩、3A族元素、5A族元素及び6A族元素の芳香族オニウム塩の1種以上を用いることが好ましい。光カチオン重合触媒の含有量は、例えば、前記紫外線硬化性成分に対して、0.5~5重量%程度である。

この樹脂層に用いる活性エネルギー線硬化性材料としては、3~500cpの粘度(25℃)を有するものが好ましい。

樹脂層(7)の形成は、第1誘電体層(6)上に活性エネルギー線硬化性材料をスピンコーティング法により塗布して行うとよい。樹脂層(7)の厚さは、例えば、硬化後において、1~50μm程度とするとよい。

次いで、未硬化の樹脂層(7)上に、光透過層(8)としての光透過性シートを載置し、その後、紫外線等の活性エネルギー線を照射して樹脂層(7)を硬化することにより、光透過性シートを接着し光透過層(8)とする。光透過性シートとしては、例えば、50~300μmから選ばれる所望の厚さを有するポリカーボネートシートが用いられる。光透過層(8)の形成は、より具体的には、真空中(0.

1気圧以下)において、所望厚さのポリカーボネートシートを、未硬化の樹脂層(7)上に載置し、次いで、大気圧雰囲気に戻し、紫外線を照射して樹脂層(7)を硬化させる。

なお、上記のようにポリカーボネートシートを使用せず、樹脂層(7)を厚く形成して光透過層を兼ねさせることもできる。この場合、樹脂層(7)の厚さは例えば硬化後において50～300 $\mu$ m程度とすればよく、また、樹脂層に用いる活性エネルギー線硬化性材料は前記と同様の材料を用いることができるが、1,000～10,000cPの粘度(25℃)を有するものが好ましい。

光透過層(8)上に、(A)平均粒子径100nm以下の無機微粒子と、(B)反応性シリコンと、(C)前記(B)以外の活性エネルギー線硬化性化合物とを含むハードコート層用組成物を塗布し、紫外線、電子線、可視光等の活性エネルギー線を照射して組成物を硬化して、ハードコート層(9)を形成する。ハードコート層用組成物の各成分について説明する。

ハードコート層用組成物に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物(C)は、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基の中から選択される少なくとも1つの活性基を有する化合物であれば、特にその構造は限定されない。活性エネルギー線硬化性化合物は、ハードコートとして十分な硬度を得るため、1つの分子内に2つ以上、好ましくは3つ以上の重合性基を含む多官能モノマーもしくはオリゴマーを含んでいることが好ましい。多官能モノマーもしくはオリゴマーを多く用い過ぎるとハードコートの硬度は高くなるが、硬化収縮が大きくなり、ディスクの反りが大きくなるので、注意を要する。

このような活性エネルギー線重合性化合物(C)のうち、(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(

メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、3- (メタ) アクリロイルオキシグリセリンモノ (メタ) アクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、エステルアクリレート等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

また、ビニル基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、エチレンオキサイド変性ヒドロキノンジビニルエーテル、エチレンオキサイド変性ビスフェノール A ジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンポリビニルエーテル等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

また、メルカプト基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールビス (チオグリコレート)、エチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス (チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) 等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

ハードコート層用組成物に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物 (C) としては、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

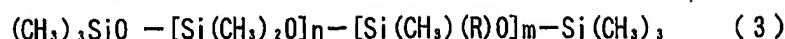
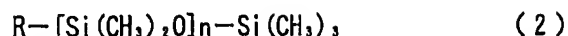
ハードコート層用組成物に含まれる無機微粒子 (A) は、ハードコート層の透明性を確保するために平均粒子径 100 nm 以下、好ましくは 20 nm 以下のものである。無機微粒子 (A) の平均粒子径は、コロイド溶液製造上の制約から、好ましくは 5 nm 以上である。

(A) 無機微粒子は、例えば、金属（又は半金属）酸化物の微粒子、又は金属（又は半金属）硫化物の微粒子である。無機微粒子の金属又は半金属としては、例えば、Si、Ti、Al、Zn、Zr、In、Sn、Sb等が挙げられる。また、酸化物、硫化物の他に、Se化物、Te化物、窒化物、炭化物を用いることもできる。無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の微粒子が挙げられ、シリカ微粒子が好ましい。このような無機微粒子をハードコート剤組成物に添加しておくことにより、ハードコート層の耐摩耗性をより高めることができる。

前記シリカ微粒子の中でも、活性エネルギー線反応性基を有する加水分解性シラン化合物によって表面修飾されたものが好ましく用いられる。このような反応性シリカ微粒子は、ハードコートを硬化させる際の活性エネルギー線照射によって、架橋反応を起こし、ポリマーマトリックス中に固定される。このような反応性シリカ微粒子として、例えば日本国特開平9-100111号公報に記載された反応性シリカ粒子があり、本発明において好ましく用いることができる。

ハードコート層用組成物に含まれる反応性シリコーン(B)は、ハードコート層に撥水性及び／又は潤滑性を賦与することができ、且つ、活性エネルギー線重合性の官能基を有していれば、特に限定されない。例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基の中から選択される少なくとも1種の活性エネルギー線重合性官能基を有するシリコーン化合物を用いることができる。

シリコーン化合物としては、シリコーン系の置換基を有する部位と、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基の中から選択される少なくとも1種の反応性基とを有する化合物が挙げられ、より詳細には、例えば下記式(1)から(3)に示す化合物が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。



ここで、Rは、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基の中から選択される少なくとも1種の反応性基を含む置換基であり、n、mは重合度である。

反応性シリコーン(B)としては、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

このような反応性シリコーン(B)をハードコート層用組成物に含ませることにより、ハードコート層(9)表面に潤滑性を賦与することができ、ハードコート層(9)表面の擦過傷の発生を低減できる。反応性シリコーンが、活性エネルギー線重合性の官能基を有することにより、ハードコートを硬化させる際の活性エネルギー線照射によって、架橋反応を起こし、ポリマーマトリックス中に固定される。この架橋反応をより確実に行わせるために、反応性シリコーンが、分子内に2個以上の反応性基を有することが好ましく、分子内に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有することがより好ましい。種々の保存条件下、使用条件下において、非常に優れた耐擦傷性・耐摩耗性を有する媒体が得られる。

また、反応性シリコーンの平均分子量は $1.0 \times 10^2$ 以上 $1.5 \times 10^4$ 以下であることが好ましい。平均分子量が $1.0 \times 10^2$ 未満では、上記の潤滑性賦与の性能が発現しにくく、平均分子量が $1.5 \times 10^4$ を超えると、ハードコート層用組成物中における相溶性が低下し均一な塗布が困難となる傾向がある。

反応性シリコーンとしては、分子内に2個以上の反応性基を有し、且つシリコーンユニット1つ当たりの式量が3000以下である化合物が好ましい。また、反応性シリコーンは、シリコーンユニット以外に、ポリエーテルやポリメチレン等のユニットを分子内に有していてもよい。



反応性シリコーンとしては、上記式（１）において、両末端のRが（メタ）アクリロイル基であり、且つ $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ で示されるシリコーンユニットの式量が3000以下である化合物が好ましく、両末端のRが（メタ）アクリロイル基であり、且つ $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ で示されるシリコーンユニットの式量が2000以下である化合物がさらに好ましい。

本発明において、前記ハードコート層用組成物は、前記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の総和を基準として、（Ａ）無機微粒子5重量%以上80重量%以下と、（Ｂ）反応性シリコーン0.01重量%以上1重量%以下と、（Ｃ）活性エネルギー線硬化性化合物19重量%以上94.99重量%以下とを含むことが好ましい。無機微粒子（Ａ）を80重量%よりも多く含有させると、ハードコート層の膜強度が弱くなりやすく、一方、5重量%未満では、ハードコート層の耐摩耗性向上効果が弱い。反応性シリコーン（Ｂ）を1重量%よりも多く含有させると、潤滑性は向上するがハードコート層の硬さが低くなりやすく、一方、0.01重量%未満では、潤滑性向上効果が弱い。前記ハードコート層用組成物におけるより好ましい配合割合は、前記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の総和を基準として、（Ａ）無機微粒子10重量%以上60重量%以下、（Ｂ）反応性シリコーン0.01重量%以上1重量%以下、（Ｃ）活性エネルギー線硬化性化合物39重量%以上89.99重量%以下である。

ハードコート層用組成物は、公知の光重合開始剤を含んでもよい。光重合開始剤は、活性エネルギー線として電子線を用いる場合には特に必要はないが、紫外線を用いる場合には必要となる。光重合開始剤のうち、光ラジカル開始剤としては、例えば、ダロキュア1173、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア907（いずれもチバスペシャルティケミカルズ社製）が挙げられる。光重合開始剤の含有量は、例えば、ハードコート層用組成物中において、前記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の総和に対して、0.5～5重量%程度である。

また、ハードコート層用組成物はさらに、必要に応じて、非反応性の希釈有機溶剤、光重合開始助剤、有機フィラー、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、レベリング剤、顔料、ケイ素化合物などを含んでいても差し支えない。

本発明において、光透過層(8)上に、前記ハードコート層用組成物を塗布して未硬化のハードコート層を形成し、その後、活性エネルギー線を照射して未硬化層を硬化して、ハードコート層(9)とする。塗布方法は、限定されることなく、スピンコート法、ディップコート法、グラビアコート法等の各種塗布方法を用いるとよい。あるいは、光透過層(8)として光透過性シートを使用する場合、長尺状の光透過性シート原反に予め上記と同様の方法でハードコート層(9)を形成しておき、この原反をディスク形状に打ち抜いた後、前記のように未硬化の樹脂層(7)上に載置し樹脂層(7)を硬化させてもよい。

前記ハードコート層用組成物が非反応性希釈有機溶剤を含んでいる場合には、前記ハードコート層用組成物を塗布して未硬化のハードコート層を形成した後、非反応性有機溶剤を加熱乾燥により除去し、その後、活性エネルギー線を照射して未硬化層を硬化して、ハードコート層(9)とする。希釈有機溶剤を用いてハードコート層用組成物を塗布して、有機溶剤を加熱乾燥により除去することにより、反応性シリコンが未硬化のハードコート層の表面近傍により多く集まりやすくなり、硬化後のハードコート層(9)の表面近傍により多くシリコンが存在することになり、より大きな潤滑性向上効果が得られ易い。この際に加熱乾燥の温度としては、例えば、温度40℃以上100℃以下が好ましい。加熱乾燥の時間としては、例えば30秒以上8分以下、好ましくは1分以上5分以下、より好ましくは3分以上5分以下とする。非反応性希釈有機溶剤としては、特に限定されないが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコール等

が用いられる。活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、可視光などの活性エネルギー線の中から適切なものを選択して用いればよいが、好ましくは紫外線又は電子線を用いる。硬化後のハードコート(9)の膜厚は、0.5～5 $\mu$ m程度とする。

#### 実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

##### [ハードコート層用組成物の調製]

まず、以下の各組成を有する紫外線硬化性材料のベース材料組成物(a)、(b)及び(c)をそれぞれ調製した。

##### (ベース材料組成物(a))

反応性基修飾コロイダルシリカ(分散媒：プロピレングリコールモノメチルエー

テルアセテート、不揮発分：40重量%)	100重量部
---------------------	--------

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	48重量部
----------------------	-------

テトラヒドロフルフリルアクリレート	12重量部
-------------------	-------

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	40重量部
--------------------------	-------

##### (非反応性希釈溶剤)

イルガキュア184(重合開始剤)	5重量部
------------------	------

##### (ベース材料組成物(b))

フェノキシエチルアクリレート	35重量部
----------------	-------

1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	45重量部
---------------------	-------

トリメチロールプロパントリアクリレート	20重量部
---------------------	-------

イルガキュア184(重合開始剤)	5重量部
------------------	------

## (ベース材料組成物(c))

ジシクロペンタニルアクリレート	30重量部
1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	20重量部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	2.5重量部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	2.5重量部
イルガキュア184(重合開始剤)	5重量部

次に、各ベース材料組成物(a)、(b)又は(c)に、表1に示す反応性シリコーンを加え、ハードコート層用組成物a-1、a-2、a-3、b-1、c-1を得た。この際、反応性シリコーンの添加量はいずれも、ベース材料組成物100重量部に対し0.25重量部とした。ただし、ベース材料組成物(a)を用いた場合には、組成物(a)における不揮発分100重量部に対し0.25重量部とした。

表1

ハードコート層用 組成物No.	ベース材料 組成	反応性シリコーン
a-1	組成(a)	X-24-8201 (単官能シリコーンメタクリレート、 分子量約2000、信越化学工業(株)製)
a-2	組成(a)	X-22-164A (二官能シリコーンメタクリレート、 分子量約1900、信越化学工業(株)製)
a-3	組成(a)	なし
b-1	組成(b)	X-22-164A (二官能シリコーンメタクリレート、 分子量約1900、信越化学工業(株)製)
c-1	組成(c)	X-22-164A (二官能シリコーンメタクリレート、 分子量約1900、信越化学工業(株)製)

## [実施例1～2、比較例1～3]

以下の手順で、図1に示す層構成の光記録ディスクサンプルを作製した。

グループが形成されたディスク状支持基体(2) (ポリカーボネート製、直径120mm、厚さ1.2mm)の表面に、 $Al_{90}Pd_{10}Cu_{10}$  (原子比) からなる厚さ100nmの反射層(3)をスパッタリング法により形成した。前記グループの深さは、波長 $\lambda = 405\text{ nm}$ における光路長で表して $\lambda/6$ とした。グループ記録方式における記録トラックピッチは、 $0.32\text{ }\mu\text{m}$ とした。

次いで、反射層(3)表面に、 $Al_2O_3$ ターゲットを用いてスパッタリング法により、厚さ20nmの第2誘電体層(4)を形成した。第2誘電体層(4)表面に、相変化材料からなる合金ターゲットを用いてスパッタリング法により、厚さ12nmの記録層(5)を形成した。記録層(5)の組成(原子比)は、 $Sb_{74}Te_{18}(Ge_7In_1)$ とした。記録層(5)表面に、 $ZnS(80\text{モル}\%) - SiO_2(20\text{モル}\%)$ ターゲットを用いてスパッタリング法により、厚さ130nmの第1誘電体層(6)を形成した。

次いで、第1誘電体層(6)表面に、ラジカル重合性の紫外線硬化型樹脂溶液(三菱レイヨン社製、4X108E、溶媒：酢酸ブチル)をスピコート法により塗布して、硬化後の厚さ $2.0\text{ }\mu\text{m}$ となるように樹脂層(7)を形成した。

次いで、真空中( $0.1$ 気圧以下)において、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ のポリカーボネートシートを、樹脂層(7)上に載置した。前記ポリカーボネートシートとしては、流延法によって製造された帝人(株)製のピュアエースを用いた。次いで、大気圧雰囲気に戻し、紫外線を照射して樹脂層(7)を硬化することにより、前記ポリカーボネートシートを接着し、これを光透過層(8)とした。

次いで、光透過層(8)の表面に、各ハードコート層用組成物a-1(実施例1)、a-2(実施例2)、a-3(比較例1)、b-1(比較例2)又はc-1(比較例3)をスピコート法により塗布し、紫外線を照射して硬化させ、ハードコート層(9)を形成した。硬化されたハードコート層(9)の膜厚はいずれもお

よそ1.5  $\mu\text{m}$ であった。なお、ハードコート層用組成物a-1、a-2又はa-3を用いた場合には、塗布後、紫外線照射に先立ち、60℃で3分間加熱乾燥することにより、塗膜内部に残留する希釈溶剤を除去した。このようにして、ハードコート層(9)を形成した。

このようにして、光記録ディスクサンプルNo. 1(実施例1)、No. 2(実施例2)、No. 3(比較例1)、No. 4(比較例2)及びNo. 5(比較例3)をそれぞれ作製した。

#### [比較例4]

ハードコート層(9)を形成しなかった以外は、実施例1と同様の光記録ディスクサンプルNo. 0を作製した。

#### (評価)

実施例1～2及び比較例1～4で作製した各光記録ディスクサンプルNo. 0～5について、以下に示す性能試験を行った。

#### (1) ディスク面の反り量(チルト)

各ディスクサンプルについて、株式会社コアーズ製機械精度測定機DC-1010Cにてディスク半径方向の反り角(deg.)を測定した。測定は、初期のディスクサンプル及び高温高湿保存(温度80℃、相対湿度85%、保存時間100時間)後のディスクサンプルについてそれぞれ行った。結果を表2に示す。表2において、反りが光透過層側に凹の場合はプラス、逆の場合はマイナスの数値で表す。

#### (2) 光ヘッド接触時の耐擦傷性

光ディスク評価装置(パルステック(株)製、DDU1000)を用い、以下

の手順で光ヘッド接触試験を行った。すなわち、光ディスクサンプルを評価装置のスピンドルモータ上にハードコート面が上になるように載置し、光ヘッドの先端と光ディスク面との距離が約0.5 mmとなるように光ヘッドの高さを調節した。次いで、スピンドルモータを2000 rpmで回転させ、その後、装置のフォーカスサーボをオンにし、光ヘッドのアクチュエータを駆動させた。この状態で、光ヘッド先端は一定周期で光ディスクハードコート表面への接触を繰り返した。光ヘッド先端が光ディスクハードコート表面に10回接触したところでフォーカスサーボをオフにし、光ディスクを取り外した。その後、光ディスクハードコート表面の擦過傷の有無を目視で確認した。各実施例及び各比較例において、光ディスクサンプル5枚につきこの光ヘッド接触試験を行い、擦過傷を生じたサンプル数を耐擦傷性評価とした。なお、比較例4の光ディスクサンプルでは光透過層表面の擦過傷の有無を目視で確認した。

なお、前記評価装置に搭載された光ヘッドは、プラスチック製の対物レンズを有しており、その周囲にABS樹脂からなる円盤状の対物レンズ保護板が取り付けられているものであった。この試験において、ハードコート表面に接触したのは、この保護板である。

### (3) 摩擦係数

図2に概略を示す方法に従って、光ディスクサンプルのハードコート表面の摩擦係数の測定を行った。測定は、初期のディスクサンプル、高温高湿保存（温度80℃、相対湿度85%、保存時間100時間）後のディスクサンプル、及び高温低湿保存（温度80℃、相対湿度5%未満、保存時間100時間）後のディスクサンプルについてそれぞれ行った。

図2を参照して、光ディスクサンプル(1)をスピンドルモータ(21)上にハードコート(9)面が上になるように載置した。幅10 mm、長さ100 mmの短冊状に切断された不織布(22)（旭化成工業（株）製、ベンコットリントフリーCTー

8) を、光ディスクのハードコート(9) 表面に載せ、次いで、不織布(22) の一方の端部(22a) に分銅(24) を載せて  $0.1 \text{ N/cm}^2$  の荷重をかけた。この際、分銅(24) の位置がディスクの中心から半径方向に約  $40 \text{ mm}$  の位置になるようにして、不織布(22) の長手方向が、ディスク中心と分銅(24) の位置とを結ぶ半径方向と垂直となるようにセッティングした。不織布(22) の他方の端部(22b) をトランスデューサ(23) に固定し、この状態で光ディスク(1) を  $600 \text{ rpm}$  の回転数で回転させた。不織布(22) に生じる摩擦力をトランスデューサ(23) で検知し、摩擦係数を測定した。

なお、比較例4の光ディスクサンプルNo. 0については、極端に光透過層表面の耐擦傷性が低く、本条件では測定時に著しい摩擦痕が生じてしまった。図3に光ディスクサンプルNo. 1～3の摩擦係数測定結果のグラフ(累積回転数  $V$  S 摩擦係数)を示す。

表 2

	光ディスク サンプル No.	ハードコート 層用組成物 No.	チルト (半径方向、単位: $\text{deg}$ )		耐擦傷性 (傷を生じた サンプル数)
			初期	高温高湿保存後	
比較例 4	No. 0	なし	0.09	0.03	5
実施例 1	No. 1	a-1	0.15	0.23	0
実施例 2	No. 2	a-2	0.10	0.24	0
比較例 1	No. 3	a-3	0.08	0.15	5
比較例 2	No. 4	b-1	0.15	0.21	3
比較例 3	No. 5	c-1	0.32	0.51	0

以上の測定結果を表2に示す。

表2から、光ディスクサンプルNo. 1及び2ではいずれも、ディスク面の反りは、初期において非常に小さく、高温高湿保存後においても小さく維持され、



実用的に優れていた。また、光ヘッド接触試験においても、サンプル5枚中擦過傷を生じたものはなく、初期の耐擦傷性にも非常に優れていた。

図3の摩擦係数の測定結果から、サンプルN o. 1では、初期の摩擦係数は小さく、初期の耐擦傷性すなわち潤滑性はサンプルN o. 2と同等に優れていたが、サンプルN o. 2に比べると特に高温低湿保存後に摩擦係数がやや上昇した。これは、サンプルN o. 1では、単官能のシリコンアクリレートを用いたため、シリコンアクリレートとベース材料との架橋が十分には進行しておらず、高温条件下で未反応のシリコンアクリレートの分解や揮発、ないしは塗膜内部への退行などが起こり、ハードコート表面のシリコン密度が減少したことに起因すると考えられる。これに対して、サンプルN o. 2では、反応性の高い二官能のシリコンアクリレートを用いたため、シリコンアクリレートとベース材料との架橋が十分に進行しており、高温条件下でも、ハードコート表面のシリコン密度があまり減少しなかったと考えられる。このため、高温低湿保存後においても、摩擦係数は少ししか増加しなかった。従って、サンプルN o. 2では、高温保存後、特に高温低湿保存後においても、良好な耐擦傷性を維持していると考えられる。この結果から、反応性シリコンとして、二官能以上の多官能シリコンを用いることが有効である。

光ディスクサンプルN o. 3では、光ヘッド接触試験において、サンプル5枚全てに擦過傷を生じた。サンプルN o. 3では、サンプルN o. 1及びN o. 2と同じベース材料(a)を用いて高い硬度のハードコートが形成されたにもかかわらず、ハードコート剤に反応性シリコンが含まれていなかったため、ハードコート表面の潤滑性が不十分であり、その結果、擦過傷を生じた。

光ディスクサンプルN o. 4では、ベース材料(b)自体の硬度が不十分であり、反応性シリコンの添加によりハードコート表面に潤滑性を付与しても、光ヘッド接触試験において、サンプル3枚に擦過傷を生じた。

光ディスクサンプルN o. 5では、シリカ微粒子を含まないベース材料(c)

を用いて、光ヘッド接触試験における擦過傷の発生が抑制された。しかしながら、初期及び高温高湿保存後の双方においてチルトが大きく、光ディスクとしての使用に耐えるものではなかった。ベース材料中における多官能モノマーや多官能オリゴマーの配合比率を高めることで、ベース材料の硬度は高くなるが、材料の硬化収縮率が著しく増大し、その結果、チルトが顕著に悪化した。

上記実施例では、相変化型光ディスクへのハードコート層の付与を示した。しかしながら、本発明は、記録層が相変化型の光ディスクのみならず、再生専用型光ディスクや、追記型光ディスクにも適用される。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、ディスク面の反りが非常に小さく、且つ耐擦傷性・耐摩耗性に非常に優れる光情報媒体が提供される。また、本発明によれば、ディスク面の反りが非常に小さく、且つ耐擦傷性・耐摩耗性に非常に優れる光情報媒体を製造する方法が提供される。

## 請 求 の 範 囲

1. 支持基体上に、少なくとも記録層又は反射層を含む、1層又は複数層から構成される膜体を有し、前記支持基体側表面及び前記膜体側表面のうちの少なくとも一方の表面が、(A)平均粒子径100nm以下の無機微粒子と、(B)反応性シリコンと、(C)活性エネルギー線硬化性化合物とを含む組成物の硬化物からなるハードコート層によって形成されている光情報媒体。
2. (A)無機微粒子が、金属(又は半金属)酸化物の微粒子、又は金属(又は半金属)硫化物の微粒子である、請求の範囲第1項に記載の光情報媒体。
3. (A)無機微粒子が、シリカ微粒子である、請求の範囲第1項に記載の光情報媒体。
4. 前記シリカ微粒子が、活性エネルギー線反応性基を有する加水分解性シラン化合物によって表面修飾されたものである、請求の範囲第3項に記載の光情報媒体。
5. (B)反応性シリコンが、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基の中から選択される少なくとも1種の反応性基を有するものである、請求の範囲第1項に記載の光情報媒体。
6. (B)反応性シリコンが、分子内に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するものである、請求の範囲第1項に記載の光情報媒体。
7. 前記組成物は、前記(A)、(B)及び(C)の総和を基準として、

(A) 無機微粒子 5 重量%以上 80 重量%以下と、(B) 反応性シリコン 0.01 重量%以上 1 重量%以下と、(C) 活性エネルギー線硬化性化合物 19 重量%以上 94.99 重量%以下とを含む、請求の範囲第 1 項に記載の光情報媒体。

8. 前記組成物には、さらに光重合開始剤が含まれている、請求の範囲第 1 項に記載の光情報媒体。

9. 前記支持基体側又は前記膜体側から光を入射させて、光学的に記録及び/又は再生を行う、請求の範囲第 1 項に記載の光情報媒体。

10. 前記支持基体側表面及び前記膜体側表面のうちの光入射側とされる表面が、前記ハードコート層によって形成されている、請求の範囲第 1 項に記載の光情報媒体。

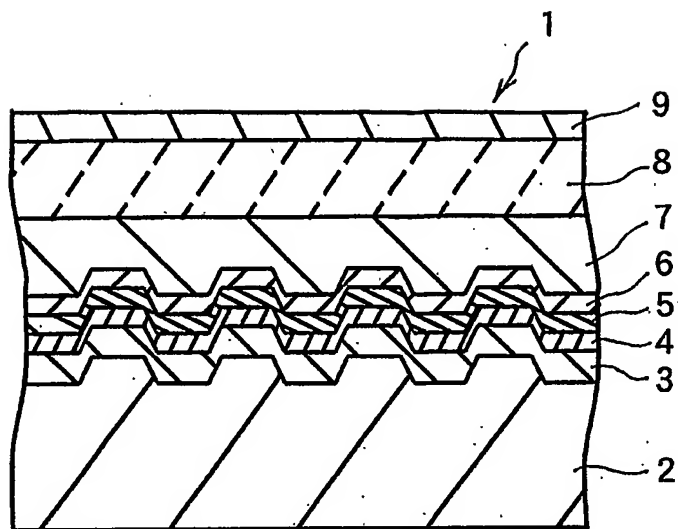
11. 支持基体上に、少なくとも記録層又は反射層を含む、1 層又は複数層から構成される膜体を形成し、

前記支持基体の前記膜体が形成された側とは反対側の表面上、及び前記膜体表面上のうちの少なくとも一方に、(A) 平均粒子径 100 nm 以下の無機微粒子と、(B) 反応性シリコンと、(C) 活性エネルギー線硬化性化合物とを含む組成物を塗布し、活性エネルギー線の照射によって硬化させハードコート層を形成することを含む、光情報媒体の製造方法。

12. 前記組成物が非反応性有機溶剤をさらに含み、前記組成物を塗布した後、非反応性有機溶媒を加熱乾燥により除去し、その後、活性エネルギー線の照射によって硬化させハードコート層を形成する、請求の範囲第 11 項に記載の光情報媒体の製造方法。

1 / 3

図 1



2 / 3

図 2

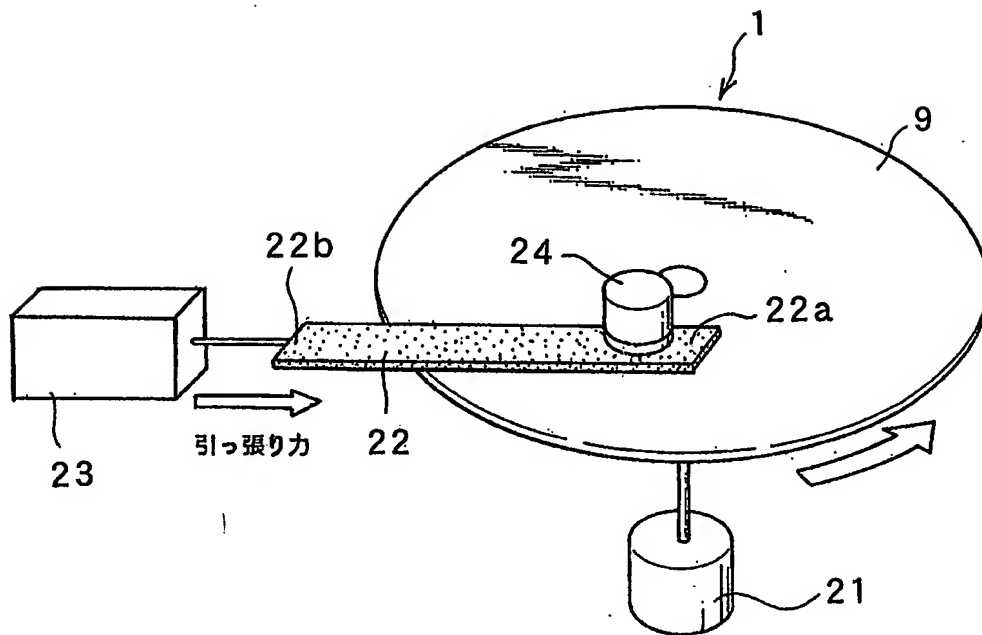
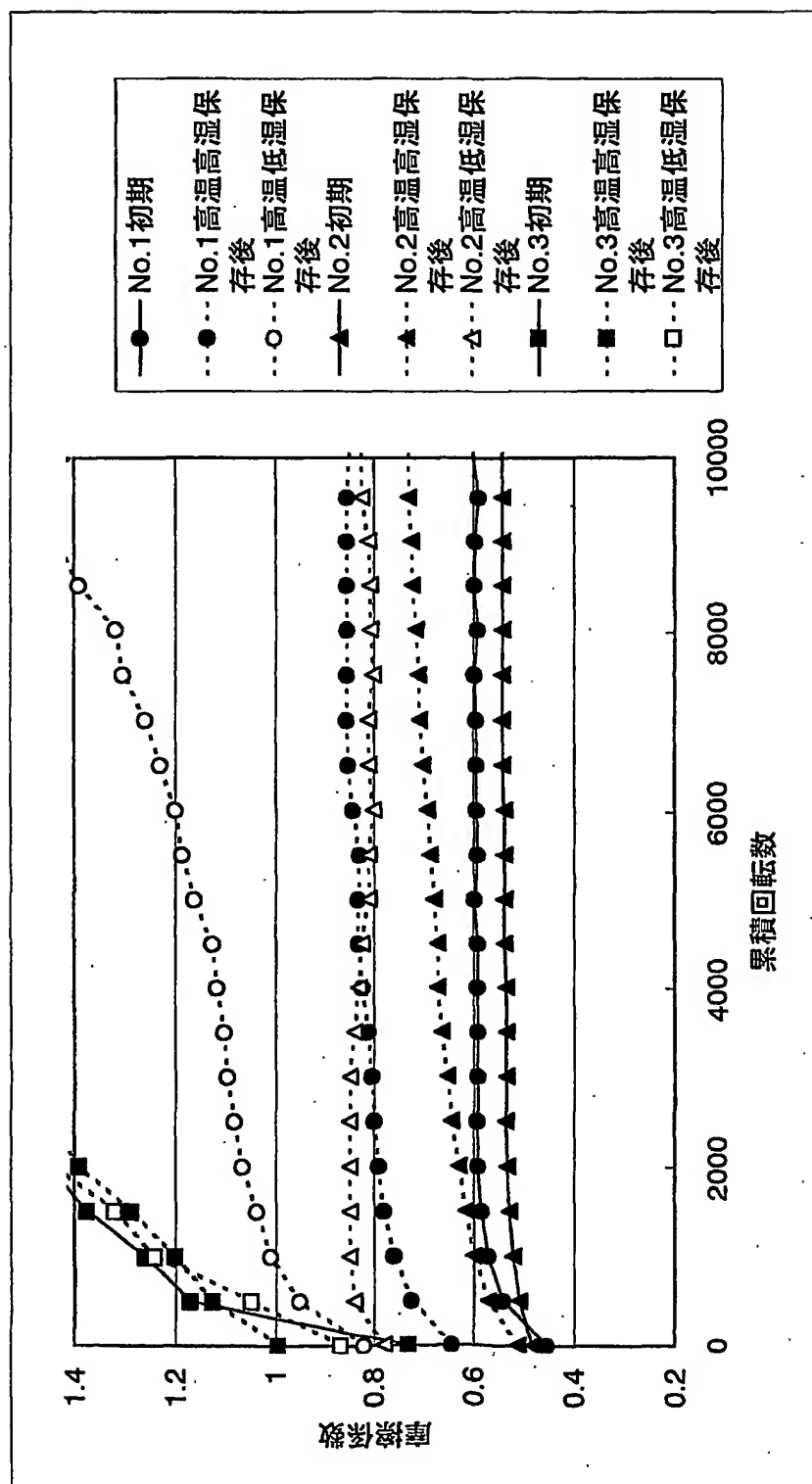


图 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06495

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G11B7/24, 7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G11B7/24, 7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-203121 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 August, 1996 (09.08.96), Par. No. [0034]; Fig. 2 & EP 0703545 A2 & US 5698284 A	1-12
Y	JP 8-235639 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 13 September, 1996 (13.09.96), Par. No. [0034]; Fig. 2 & EP 0703545 A2 & US 5698284 A	1-12
Y	JP 11-134714 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 21 May, 1999 (21.05.99), Par. Nos. [0020], [0026] (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 September, 2003 (02.09.03)	Date of mailing of the international search report 16 September, 2003 (16.09.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06495

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-100111 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 15 April, 1997 (15.04.97), Full text; all drawings & WO 97/12942 A1	1-12
A	JP 9-54984 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 25 February, 1997 (25.02.97), Full text; all drawings & EP 0703545 A2 & US 5698284 A	1-12
A	JP 7-254169 A (Kao Corp.), 03 October, 1995 (03.10.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-12
A	US 2002/0054975 A1 (TDK CORP.), 09 May, 2002 (09.05.02), Full text; all drawings & JP 2002-260280 A	1-12
A	EP 1146510 A1 (TDK CORP.), 17 October, 2001 (17.10.01), Full text; all drawings & JP 2002-190136 A	1-12
A	EP 1187120 A2 (TDK CORP.), 13 March, 2002 (13.03.02), Full text; all drawings & JP 2002-157782 A	1-12
A	JP 5-325259 A (TDK CORP.), 10 December, 1993 (10.12.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-12
Y	JP 7-169100 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 04 July, 1995 (04.07.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-12
Y	JP 8-124216 A (Ricoh Co., Ltd.), 17 May, 1996 (17.05.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/24, 7/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/24, 7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 8-203121 A (大日本印刷株式会社) 1996. 08. 09 【0034】、図2 & EP 0703545 A2 & US 5698284 A	1-12
Y	J P 8-235639 A (大日本印刷株式会社) 1996. 09. 13 【0034】、図2 & EP 0703545 A2 & US 5698284 A	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 09. 03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日下 善之

5D

3045

電話番号 03-3581-1101 内線 3550

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-134714 A (太陽誘電株式会社) 1999. 05. 21 【0020】、【0026】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 9-100111 A (日本合成ゴム株式会社) 1997. 04. 15 全文、全図 & WO 97/12942 A1	1-12
A	JP 9-54984 A (大日本印刷株式会社) 1997. 02. 25 全文、全図 & EP 0703545 A2 & US 5698284 A	1-12
A	JP 7-254169 A (花王株式会社) 1995. 10. 03 全文、全図 (ファミリーなし)	1-12
A	US 2002/0054975 A1 (TDK CORPORATION) 2002. 05. 09 全文、全図 & JP 2002-260280 A	1-12
A	EP 1146510 A1 (TDK CORPORATION) 2001. 10. 17 全文、全図 & JP 2002-190136 A	1-12
A	EP 1187120 A2 (TDK CORPORATION) 2002. 03. 13 全文、全図 & JP 2002-157782 A	1-12
A	JP 5-325259 A (ティーディーケー株式会社) 1993. 12. 10 全文、全図 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 7-169100 A (三井東圧化学株式会社) 1995. 07. 04 全文、全図 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 8-124216 A (株式会社リコー) 1996. 05. 17 全文、全図 (ファミリーなし)	1-12